

EP00/3617

REC'D 18 MAY 2000

WIPO

PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



09/980615

**Bescheinigung**

#6

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Hydroxylgruppenhaltige Dienkautschuke"

am 6. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L und B 60 C der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. März 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 20 894.8

Nietiedt

## Hydroxylgruppenhaltige Dienkautschuke

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend Dienkautschuke mit einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 2 Gew.-% und einer Glasktemperatur von -110 bis -50°C sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit aufweisen.

Doppelbindungshaltige Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glasktemperatur, des cis-Gehaltes und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Abrieb, Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5.227.425 die Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kieselsäure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie z.B. in EP-A 334 042 beschrieben, mit Dimethylaminopropyl-acrylamid oder, wie in EP-A 447.066 beschrieben, mit Silylethern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Lösungs-Dienkautschuke, wie Lösungspolybutadien und Polyisopren, mit einem günstigeren Gehalt an wirkungsvollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung herzustellen.

Ein Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Polybutadien-Kautschuken wird auch in DE-OS 2.653.144 beschrieben. Diese Kautschuke besitzen

jedoch einen deutlich höheren Gehalt an Hydroxylgruppen verbunden mit deutlich höheren Glastemperaturen.

5 Ein Verfahren zur Hydroxylierung von Kautschuken beschreibt EP-A 464.478, wobei es sich jedoch um die Einführung von sekundären Hydroxylgruppen handelt, die weit weniger effektiv sind als die primären Hydroxylgruppen der vorliegenden Erfindung.

10 Hydroxylgruppenhaltige Emulsions- und Lösungskautschuke beschreibt auch EP-806.452 A1, wobei die hier beschriebenen Hydroxylgehalte für Lösungskautschuke verfahrensbedingt in einem deutlich niedrigeren Bereich (0,009 bis 0,061 %) und bei den beschriebenen Emulsionskautschuken die Glastemperaturen bedingt durch den Styrolgehalt wesentlich höher liegen ( $> -40^{\circ}\text{C}$ ).

15 Es wurde jetzt gefunden, daß sich aus hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Dienkautschuken mit einem Gehalt von 0,1 bis 2 Gew.-% gebundenen primären Hydroxylgruppen und einer Glastemperatur von  $-110$  bis  $-50^{\circ}\text{C}$  Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisate mit überraschend verbesserten dynamischen Dämpfungseigen-  
20 standsrelevanten Temperaturbereich und im rollwiderstandsrelevanten Temperaturbereich und sowie verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen. Weitere überraschende Vorteile wurden erhalten, wenn die Herstellung der Kautschukmischung nicht wie üblich im Knetter sondern durch Mischen einer Lösung von hydroxylgruppenhaltigem Kautschuk und oxidischem oder silikatischen Füllstoff in organischem Lösungsmittel erfolgte und anschließend das Lösungsmittel  
25 mit Wasserdampf entfernt wurde, da dann der Füllstoff vollständig mit dem Kautschuk ausgefällt wird und nicht, wie beim Einsatz von unmodifiziertem Kautschuk, im Abwasser verbleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend  
30 einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Kautschuke aufgebaut aus Diolen, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke im

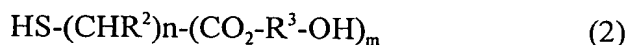
Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% gebundene primäre Hydroxylgruppen enthalten und eine Glasatemperatur zwischen -110 bis -50°C besitzen sowie Füllstoffe. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung besagter Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere kieselsäuregefüllten Reifen-  
5 laufflächen mit besonders hoher Abriebbeständigkeit, besonders hoher Naßrutschfestigkeit und geringem Rollwiderstand.

Geeignete Diolefine sind insbesondere sind 1.3-Butadien, Isopren, 1.3-Pentadien, 2.3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1.3-butadien und 1.3-Hexadien. Besonders bevor-  
10 zugt werden 1.3-Butadien und Isopren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt bevorzugt durch Polymerisation mittels Koordinationskatalysatoren in Gegenwart eines Lösungsmittels oder anionische Lösungs-  
15 polymerisation. Unter Koordinationskatalysatoren sind in diesem Zusammenhang Ziegler-Natta-Katalysatoren, Koordinations-Katalysatoren und monometallische Katalysatorsysteme zu verstehen. Bevorzugte Koordinationskatalysatoren sind solche auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd. Katalysatoren für die anionische Lösungspolymerisation sind auf Alkali- oder Erdalkalimetallbasis, wie z.B. n-Butyllithium. Zusätzlich  
20 können die bekannten randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden. Derartige Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, Seite 113 - 131 und in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Band XIV/1 Seiten 645 bis 673 oder im Band E 20 (1987),  
25 Seiten 114 bis 134 und Seiten 134 bis 153 beschrieben. Die primären Hydroxylgruppen werden in einer nachgeschalteten Reaktion am fertigen Polymer eingeführt. Methoden zur Einführung der primären Hydroxylgruppen sind z.B. die Addition von primären hydroxylgruppenhaltigen Mercaptanen, Anlagerung von Formaldehyd, Umsetzung mit Kohlenmonoxid und anschließende Hydrierung, Hydroborierung und  
30 anschließende oxidative Hydrolyse der Boranverbindung

Die Einführung der Hydroxylgruppen erfolgt bevorzugt durch die Anlagerung von Hydroxylmercaptanen der allgemeinen Formel (1) und/oder hydroxylgruppenhaltigen Mercaptocarbonsäureestern der allgemeinen Formel (2). Die Reaktion wird bevorzugt in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern durchgeführt.

5



worin

10

$\text{R}^1$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

15

$\text{R}^2$  für Wasserstoff, oder eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppe und

$\text{R}^3$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

20

$\text{OH}$  für eine primäre Hydroxylgruppe steht,

25

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

$m$  eine ganze Zahl von 1 bis 2 bedeutet.

Unter  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkyl werden sämtliche dem Fachmann bekannte lineare, cyclische und verzweigten Alkylreste mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen verstanden, wie Methyl, Ethyl,

n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, i-Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl.

5 Bevorzugte Hydroxylmercaptane sind Mercaptoethanol, 1-Mercapto-3-propanol, 1-Mercapto-4-butanol, 3-Mercapto-1,2-propandiol (Thioglycerin),  $\alpha$ -Mercapto-,  $\omega$ -Hydroxy-oligoethylenoxide, wie z.B.  $\alpha$ -Mercapto-,  $\omega$ -Hydroxy-octaethylenglykol oder die entsprechenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether. Besonders bevorzugt werden Mercaptoethanol, Thioglycerin und  $\alpha$ -Mercapto- $\omega$ -hydroxy-oligoethylenoxide.

10 Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Mercaptocarbonsäureester sind Ester der Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure und Mercaptobuttersäure mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Octaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 15 Glycerin, N-Methyl-diethanolamin. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Ester der Mercaptoessigsäure und der 3-Mercaptopropionsäure.

20 Geeignete Radikalstarter zur Anlagerung der Hydroxylmercaptane an die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke sind z.B. Azoinitiatoren, wie Azobisisobuttersäurenitril, Azobiscyclohexannitril und Peroxide, wie Dilauroylperoxid, Benzpinakolsilylether oder Photoinitiatoren in Gegenwart von UV- oder sichtbarem Licht. Besonders bevorzugt werden Diacylperoxide, insbesondere Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Di-(3,3,5-trimethylhexanoyl) peroxid, Disuccinoylperoxid, Dibenzoylperoxid und Perketale, wie 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-cyclohexan und 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-butan. 25

Bevorzugte Mengen an Radikalstartern sind 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf Hydroxylmercaptan.

30 Die mittleren Molgewichte der hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke liegen zwischen 50.000 und 2.000.000, vorzugsweise zwischen 100.000 und 1.000.000.

Die Mooney-Viskosität ML 1+4 der Copolymere liegt zwischen 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150, gemessen bei 100°C.

- 5 Der Gehalt an einpolymerisierten 1.2-Butadien-Einheiten („Vinylgehalt“) liegt zwischen 0 und 60 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%.

10 Die Glasstemperatur liegt zwischen -110 bis -50°C. Die Glasstemperatur kann mit bekannten Methoden bestimmt werden z.B. mittels DSC (Differential-Scanning-Calorimetrie, Aufheizrate 20 K/Min.) bestimmt werden.

Der cis-1.4-Gehalt an einpolymerisierten Dienen liegt zwischen 10 und 100 %, bevorzugt zwischen 30 bis 99 %, besonders bevorzugt zwischen 90 - 99 %.

- 15 Der Gehalt an primären Hydroxylgruppen liegt zwischen 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,75 Gew. %, bezogen auf Kautschuk.

20 Der Gehalt an Hydroxylgruppen kann nach bekannten Methoden ermittelt werden, also z.B. durch Spektroskopie, Titrimetrie, Elementaranalyse oder durch die Bestimmung der sogenannten Hydroxylzahl (OH-Zahl), also durch Umsatz mit Reagentien, die in Berührung mit OH-Gruppen titrierbare Säuren abspalten. Siehe hierzu DIN 53.240.

- 25 Die erfindungsgemäßen Kautschuke mit einer Glasstemperatur von -110 bis -50°C und 0,1 bis 2 Gew. % Hydroxylgruppen können alleine, im Verschnitt mit aromatischen oder aliphatischen Ölen oder im Gemisch mit anderen Kautschuken verwendet werden. Für die Herstellung von Kautschukvulkanisaten eignen sich als zusätzliche Kautschuke neben Naturkautschuk auch Synthetikautschuke. Bevorzugte Synthetikautschuke sind beispielsweise der w. Hofmann, Kautschuktechnologie,

Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

- |    |      |   |  |
|----|------|---|--|
|    | BR   | - | Polybutadien   |
| 5  | ABR  | - | Butadien/Acrylsäure-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkylester-Copolymere                              |
|    | CR   |   | Polychloropren   |
|    | IR   | - | Polyisopren  |
|    | SBR  | - | Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60,<br>vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%       |
| 10 | IIR  | - | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate  |
|    | NBR  | - | Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60,<br>vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% |
|    | HNBR | - | teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk   |
|    | EPDM | - | Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate   |

15

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C, Polybutadienkautschuk mit hohem 1.4-cis-Gehalt (>90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 % sowie deren Mischungen von Interesse.

20

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Kautschukmischungen enthalten neben dem Hydroxylgruppen-haltigen Kautschuk mit einer Glasstemperatur zwischen -110°

25 bis -50°C zusätzliche Kautschuke ausgewählt aus der Reihe Naturkautschuk, Polysopren und Styrol/Butadien-Copolymere mit Styrolgehalten zwischen 10 und 50 Gew. %. Die Menge an diesen zusätzlichen Kautschuken liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 95, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen

30 Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen.



Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten 5 bis 300 Gew.-Teile eines aktiven oder inaktiven Füllstoffs, wie z.B.

- 5        -        hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen,
- 10       -        synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm,
- 15       -        natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure,
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglasskugeln,
- 20       -        Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,
- 25       -        Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,
- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.

- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

Besonders bevorzugt werden hochdisperse Kieselsäuren und Ruße.

5

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

10

Die Füllstoffe werden bevorzugt als Feststoffe oder als Aufschlämmung in Wasser oder einem Lösungsmittel zur Lösung des/der hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuke hinzugegeben. Die Kautschuklösung kann vorher hergestellt werden, bevorzugt wird aber die aus der Polymerisation stammende Lösung direkt eingesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel thermisch oder bevorzugt mit Hilfe von Dampf entfernt. Die Bedingungen dieses Stripp-Prozesses lassen sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

15

20

Weiterhin bevorzugt werden die Füllstoffe zum festen hydroxylgruppenhaltigen Kautschuk oder einem Gemisch aus Kautschuken hinzugegeben und auf bekannte Weise, z.B. mit einem Knetter, eingemischt.

25

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten gegebenenfalls weiterhin Vernetzer. Als Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden, wobei Schwefel besonders bevorzugt wird. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxyde sowie

30

Aktivatoren wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol etc. die der Gummi-industrie bekannt sind.

5 In den bevorzugten Kautschukmischungen mit hochaktiven gefällten Kieselsäuren ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(trialkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie in DE 2.141.159 und DE-AS 2.255.577 beschrieben, oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether der DE-OS 4.435.311 und EP-A 670.347, Mercaptoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercap-  
10 topropyltriethoxisilan und Thiocyanatoalkylsilylether, wie z.B. in DE-OS 19.544.469 beschrieben.

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von  
15 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

20 Nichtlimitierende Beispiele dieser Formkörper sind O-Ringe, Profile, Dichtungen, Membranen, Reifen, Reifenlaufflächen, Dämpfelemente und Schläuche.

Besonders bevorzugt werden Reifen und Reifenlaufflächen.

### Beispiel 1

5 Eine Lösung von 500 g Lösungs-Polybutadien-Kautschuk Buna CB 65 (Bayer AG, Li-Typ, cis-1,4-Gehalt ca. 40 %) in 4 l Cyclohexan wird bei 70°C mit 12,5 g 1-Mercapto-2-ethanol und 1 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührte man 8 Stunden bei 80°C nach. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich das Mercaptoethanol zu 39 % umgesetzt. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 508 g eines farblosen Kautschuks mit der OH-Zahl 10 7, OH-Gehalt 0,21 Gew. %, cis-1,4-Gehalt 40 %. Glastemperatur: -90°C

### Beispiel 2:

15 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch nur 6,25 g 1-Mercapto-2-ethanol eingesetzt wurden. Nach 8 Stunden bei 80°C wurden 41 % Umsatz erreicht. Dann wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 70° C im Vakuum erhielt man 505 g eines farblosen Kautschuks mit einem OH-Gehalt von 0,1 %, cis-1,4-Gehalt 40 %, Glastemperatur: -90° C

### Beispiel 3:

20 Eine Lösung von 500 g Lösungs-Polybutadien-Kautschuk Buna VI 47-0 (Bayer AG, Vinyl-BR, Gehalt an 1.2-gebundenem Butadien („Vinylgehalt“) ca. 47 %) in 4 l Cyclohexan wird bei 70°C mit 12,5 g 1-Mercapto-2-ethanol und 1 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührte man 4 Stunden bei 80°C nach. Zu diesem 25 Zeitpunkt hatte sich das Mercaptoethanol zu 95 % umgesetzt. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 512 g eines farblosen Kautschuks mit der OH-Zahl 17, OH-Gehalt 0,5 Gew. %, 30 Vinylgehalt ca. 45 %. Glastemperatur -54°C.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen, gekennzeichnet dadurch, daß der oder  
5 die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% gebundene primäre Hydroxylgruppen enthalten und eine Glas-temperatur zwischen -110 bis -50°C besitzen.
2. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
10 als Diolefine 1,3-Butadien und/oder Isopren einsetzt.
3. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
cis-1.4-Gehalt des hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuks größer als 30 % ist.
- 15 4. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Hydroxylgruppen-haltigen Kautschuk mit einer Glas-temperatur zwischen -110° bis -50°C zusätzliche Kautschuke ausgewählt aus der Reihe Naturkautschuk, Polyisopren und Styrol/Butadien-Copolymere mit Styrolge-  
20 halten zwischen 10 und 50 Gew. %. in einer Menge von 0,5 bis 95 Gew. %, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung enthalten.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der Lösung des oder der hydroxylgruppenhaltigen Kautschuken einen oder mehrere Füllstoffe in Mengen im Bereich von 0,5 bis 500 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel für die Aufarbeitung und/oder Verarbeitung und/oder Stabilisierung zugibt und anschließend das Lösungsmittel  
30 entfernt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösungsmittel mit Hilfe von Dampf entfernt.
7. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere zur Herstellung von Reifen, besonders bevorzugt von Reifenlaufflächen und Reifenseitenwänden.

5

Hydroxylgruppenhaltige Dienkautschuke

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend Dienkautschuke mit einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 2 Gew.-% und einer Glas temperatur von -110 bis -50°C sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit aufweisen.



4. 1. 1.